

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-303624

(43)Date of publication of application : 24.10.2003

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-  
109598

(71)Applicant : SONY CORP

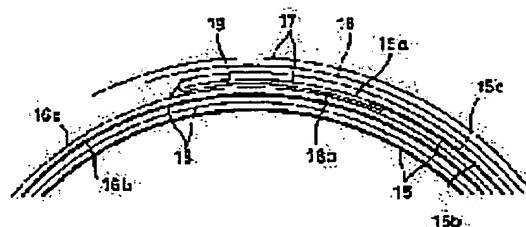
(22)Date of filing : 11.04.2002 (72)Inventor : TAUCHI TOSHIYUKI

## (54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the separator from being broken by the protrusion part formed at the top end of the mixture layer, even when the internal pressure is increased by temperature rise or the like in the battery case, and prevent occurrence of internal short circuit due to conduction of the positive electrode and the negative electrode adjoining through the protrusion part.

**SOLUTION:** This is a non-aqueous electrolyte secondary battery that comprises a wound electrode body 12 that is wound in spiral form by interposing a separator 17, 18 between a positive electrode 15 and a negative electrode 16 of belt-shape formed with a mixture layer on the belt-shape current collector and a battery case in which this wound electrode body 12 is housed. The top end in the winding direction of the separator 17, 18 is folded up on the top end in the winding direction of the mixture layer 15a, 15b or 16a, 16b of the positive electrode 15 or the negative electrode 16 and overlapped with the top end of the separator or top end of the adjoining separator, and the separator 17 or 18 is made two-ply to cover the top end of the mixture layer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-303624

(P2003-303624A)

(43) 公開日 平成15年10月24日 (2003. 10. 24)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

テーマコード(参考)

Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-109598(P2002-109598)

(22) 出願日 平成14年4月11日(2002. 4. 11)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 田内 俊之

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 ソニー福島株式会社内

(74) 代理人 100122884

弁理士 角田 芳末 (外2名)

Fターム(参考) 5H029 AJ12 AK03 AL06 AL12 AM03

AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14

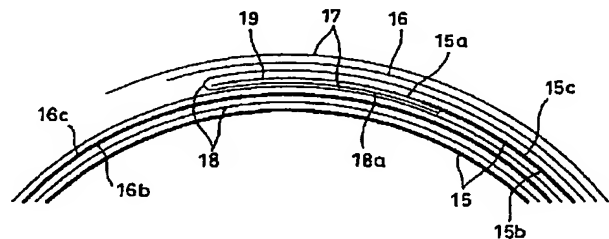
CJ03 CJ06 CJ07 DJ04 HJ12

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池缶内の温度上昇等によって内部圧力が高くなったときにも、合剤層の端部に形成される突条部によってセパレータが破損されることがなく、突条部を介して隣り合う正極と負極が導通されて内部ショートが発生するのを防止する。

【解決手段】 帯状の集電体に合剤層が形成されてなる帯状の正極15及び負極16間にセパレータ17、18を介在させて渦巻き状に巻回してなる巻回電極体12と、この巻回電極体12が収納される電池缶と、を備えた非水電解質二次電池に関する。正極15又は負極16の合剤層15a、15b又は16a、16bの巻回方向の端部に、セパレータ17又は18の巻回方向の端部を折り返してセパレータの端部又は隣り合うセパレータの端部と重ね合わせ、合剤層の端部に対してセパレータ17又は18を二枚重ねとして覆うようにする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 帯状の集電体に合剤層が形成されてなる帯状の電極間にセパレータを介在させて巻回してなる巻回電極体と、

上記巻回電極体が収納される電池缶と、

を備えた非水電解質二次電池において、

上記電極の合剤層の上記巻回方向の端部に、上記セパレータの当該巻回方向の端部を折り返して当該セパレータの端部又は隣り合うセパレータの端部と重ね合わせ、当該合剤層の端部に対してセパレータを二枚重ねとして覆うようにしたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 上記セパレータの端部は、上記電極のある側に折り返し、当該セパレータ及び隣り合うセパレータの互いに重ね合わされた 2 枚を上記合剤層の端部にあてがうことを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】 上記セパレータの端部は、上記電極のある側と反対側に折り返し、当該セパレータの重ね合わされた 2 枚を上記合剤層の端部にあてがうことを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】 上記セパレータの上記折り返し部は、上記巻回電極体の上記巻回方向の外周側端部に設けられ、当該折り返し部により正極の合剤層の外周側端部を覆うようにしたことを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】 上記電極の上記巻回方向の端部における上記合剤層が形成されていない部分は、外周側端部から 360 度未満であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】 上記電極の正極には  $Li xMO_2$  ( $M =$ 遷移金属から選ばれた 1 種以上の元素) を用い、上記電極の負極にはリチウムをドーブし且つ脱ドーブし得る合金若しくは化合物可能な材料又は炭素質材料から選ばれる 1 種以上の材料を用いたことを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、帯状の正極と帯状の負極とをセパレータを介して渦巻き状に巻回することにより形成される巻回電極体を電池缶に収納してなる非水電解質二次電池に関し、特に、巻回電極体の巻回方向の端部において電極の合剤の塗布端部を保護し、内部短絡（ショート）の発生を防止又は抑制することができる非水電解質二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の、この種の非水電解質二次電池の巻回電極体 1 としては、例えば、図 11 及び図 12 に示すようなものが知られている。図 11、図 12 において、符号 2 は、帯状に形成された負極であり、符号 3 は、同じく帯状に形成された正極である。負極 2 の一面

に帯状に形成されたセパレータ 4 が配置され、このセパレータ 4 の負極 2 と反対側に正極 3 が配置され、正極 3 の他面に、同じく帯状に形成されたセパレータ 5 が配置される。このように 4 層に重ね合わされる積層体を適宜巻数巻回することにより、全体として渦巻き状に巻回された巻回電極体 1 が構成されている。

【0003】 図 13 に示すように、負極 2 は、帯状に形成された負極集電体 2a と、この負極集電体 2a の両面に塗布された負極合剤層 2b、2c とから構成されている。また、正極 3 は、同様に帯状に形成された正極集電体 3a と、この正極集電体 3a の両面に塗布された正極合剤層 3b、3c とから構成されている。そして、負極合剤層 2b 又は 2c と正極合剤層 3c 又は 3b との間に介在されるセパレータ 4 又は 5 によって負極 2 と正極 3 を隔離し、両極の接触によるショートを防止している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような従来の非水電解質二次電池においては、負極 2 及び正極 3 のいずれの場合にも、合剤層 2b、2c 又は 3b、3c の塗布部終端においてそれぞれの合剤の盛り上がりにより、図 13 に示すような突条部 6a 又は 6b や、図示しないランド状の部分的な突条部が発生していた。このような突条部 6a、6b を有する合剤層 2b、2c 又は 3b、3c は、成形後の時間経過によって硬くなり、突条部 6a、6b 等がそのまま残存されることになる。

【0005】 そのため、この巻回電極体 1 を電池缶に収納して製品とされた二次電池において、例えば、合剤層 2b、2c 又は 3b、3c からの発熱によって電池缶内の圧力が上昇すると、突条部 6a、6b がセパレータ 4 又は 5 に強く押し当てられる。これにより、突条部 6a、6b がセパレータ 4、5 の接触部 7 を突き破り、隣り合う電極側に突出するようになる。その結果、突条部 6a、6b 等がセパレータ 4、5 を突き破って隣り合う電極側に突出し、突条部 6a、6b 先端が隣り合う電極の合剤層に接触すると、負極 2 と正極 3 が導通されて内部ショートが発生するという課題があった。

【0006】 このような課題について詳しく説明すると、次のようなことである。図 9 及び図 10 は、負極 2 及び正極 3 の製造方法を説明するもので、負極 2 及び正極 3 は、一般に、次のようにして製造されている。尚、負極 2 と正極 3 は、それぞれを構成する集電体及び合剤に使用される材料は異なるが、その製造方法は同様であるため、ここでは正極 3 の製造方法について説明する。

【0007】 まず、所定の大きさ（長さ  $M \times$  幅  $B$ ）の集電板 8 を用意し、この集電板 8 の両面に正極合剤を塗布し、合剤層 3b、3c を形成する。この場合、まず、集電板 8 の一面に、矢印 F1 で示すように塗布ノズルを移動させるか又は集電板 8 を移動させることによって正極合剤を塗布し、一方の合剤層 3b を形成する。次に、集

電板 7 を裏返してその他面に、矢印 F 2 で示すように矢印 F 1 と同じ方向に塗布ノズルを移動させるか又は集電板 8 を移動させることによって正極合剤を塗布し、他方の合剤層 3 c を形成する。これにより、長さが M であって幅が B であるところの多数の正極 3 が一体に結合された正極原板 9 が製造される。

【0008】次に、この正極原板 9 を、正極 3 の幅として予め決められた所定の幅 b からなる多数の帯状片に切断する。この正極原板 9 の長さ M は、予め決定されている所定の長さであり、長さ方向の一端が巻回方向の始端とされ、その他端が巻回方向の終端とされる。この正極原板 9 を幅方向に切断することにより、長さが M で幅が b である所定寸法の正極 3 が多数個製造される。

【0009】このようにして正極 3 は製造される（負極 2 の場合も同様）が、その合剤は、長さ M の両端から塗布されるのではなく、長さ方向の両端には適当な長さの合剤が塗布されない非塗布部（ブランク部）m1, m2 が設定されている。この合剤を塗布する際に、その合剤の粘性が比較的大であるため、塗布部の終端において塗布ノズル側の合剤が粘性によって集電板 8 側に引っ張られる。その結果、塗布部終端において、合剤が盛り上がった突条部 6 a, 6 b やランド部が形成される。これらの突条部 6 a, 6 b 等は、平らに均されることなくそのままの状態で硬化される。

【0010】このように両端に突条部 6 a, 6 b 等が形成された正極 3（負極 2 も同様）を用いて、上述した巻回電極体 1 が構成される。そのため、この巻回電極体 1 を電池缶内に収納して製品とした後の二次電池において、電池缶内の圧力が低い場合には問題とならないが、電池缶内の温度上昇等によって内部圧力が高くなると、突条部 6 a, 6 b 等がセパレータ 4, 5 に強く押し付けられるようになる。その結果、突条部 6 a, 6 b 等がセパレータ 4, 5 を突き破って反対側に突出され、その突条部 6 a, 6 b 等が隣り合う電極の合剤層に接触すると、負極 2 と正極 3 が導通されて内部ショートが発生することになる。

【0011】本発明は、このような従来の課題に鑑みてなされたものであり、巻回電極体のセパレータの端部を折り返し、この折り返し部を、電極の合剤が塗布された合剤層端部にあてがい、その端部に形成される突条部等をセパレータの二重層で覆って突条部等がセパレータを突き抜け難い構造とすることにより、上述したような課題を解決することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】上述したような課題等を解決し、上記目的を達成するために、本出願の請求項 1 記載の非水電解質二次電池は、帯状の集電体に合剤層が形成されてなる帯状の電極間にセパレータを介在させて巻回してなる巻回電極体と、この巻回電極体が収納される電池缶と、を備えた非水電解質二次電池において、電

極の合剤層の巻回方向の端部に、セパレータの巻回方向の端部を折り返してセパレータの端部又は隣り合うセパレータの端部と重ね合わせ、合剤層の端部に対してセパレータを二枚重ねとして覆うようにしたことを特徴としている。

【0013】本出願の請求項 2 記載の非水電解質二次電池は、セパレータの端部は、電極のある側に折り返し、セパレータ及び隣り合うセパレータの互いに重ね合わされた 2 枚を合剤層の端部にあてがうことを特徴としている。

【0014】本出願の請求項 3 記載の非水電解質二次電池は、セパレータの端部は、電極のある側と反対側に折り返し、セパレータの重ね合わされた 2 枚を合剤層の端部にあてがうことを特徴としている。

【0015】本出願の請求項 4 記載の非水電解質二次電池は、セパレータの折り返し部は、巻回電極体の巻回方向の外周側端部に設けられ、折り返し部により正極の合剤層の外周側端部を覆うようにしたことを特徴としている。

【0016】本出願の請求項 5 記載の非水電解質二次電池は、電極の巻回方向の端部における合剤層が形成されていない部分は、外周側端部から 360 度未満であることを特徴としている。

【0017】本出願の請求項 6 記載の非水電解質二次電池は、電極の正極には  $\text{Li xMO}_2$ （M=遷移金属から選ばれた 1 種以上の元素）を用い、電極の負極にはリチウムをドーブし且つ脱ドーブし得る合金若しくは化合物可能な材料又は炭素質材料から選ばれる 1 種以上の材料を用いたことを特徴としている。

【0018】上述のように構成したことにより、本出願の請求項 1 記載の非水電解質二次電池では、電極の合剤層の端部がセパレータの二枚重ねとされた部分で覆われているため、合剤層の端部に形成された突条部がセパレータを突き抜け難くすることができ、電池缶内の温度上昇等によって内部圧力が高くなったときにも、突条部がセパレータを突き破って反対側に突出するのを防止し、突条部が隣り合う電極の合剤層に接触して正極と負極が導通されて内部ショートが発生するのを防止する。

【0019】本出願の請求項 2 記載の非水電解質二次電池では、セパレータの端部を電極のある側に折り返し、その折り返し部と隣り合うセパレータとの重合部を合剤層の端部にあてがうことにより、2 枚のセパレータの端部で合剤層の突条部を覆い、その突条部がセパレータを突き破るのを防止する。

【0020】本出願の請求項 3 記載の非水電解質二次電池では、セパレータの端部を電極のある側と反対側に折り返し、その折り返し部の重合部を合剤層の端部にあてがうことにより、1 枚のセパレータの端部を 2 倍の厚さにして合剤層の突条部を覆い、その突条部がセパレータを突き破るのを防止する。

【0021】本出願の請求項4記載の非水電解質二次電池では、セパレータの外周側の端部を折り返し、その折り返し部の重合部を合剤層の外周側の端部に形成された突条部にあてがうことにより、突条部によって最も影響を受け易い巻回電極体の外周部における内部ショート

の発生を防止又は抑制する。  
【0022】本出願の請求項5記載の非水電解質二次電池では、電極の外周端又は内周端における合剤層の設けられていない部分を360度未満とすることにより、合剤層の減少量を抑制し、電力量の減少量を最小限に止めることができる。

【0023】本出願の請求項6記載の非水電解質二次電池では、正極に $\text{Li}_x\text{MO}_2$ を用いると共に負極にリチウムをドーブし且つ脱ドーブし得る合金、化合物可能な材料又は炭素質材料から選ばれる1種以上の材料を用いることにより、リチウムイオンのサイクル特性を向上させ、エネルギー効率を高めることができる。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を添付図面を参照して説明する。図1乃至図8は本発明の実施の例を示すものである。即ち、図1は本発明の非水電解質二次電池の第1の実施例に係る巻回電極体を示す斜視図、図2は図1の巻回電極体の要部を示す説明図、図3は図1の巻回電極体を断面して示す説明図、図4及び図5は巻回電極体の外周側端部の説明図、図6は本発明の非水電解質二次電池の第1の実施例を示す縦断面図、図7は本発明の非水電解質二次電池の第2の実施例に係る巻回電極体を示す斜視図、図8は図7の巻回電極体を断面して示す説明図である。

【0025】本発明の非水電解質二次電池としては、例えば、リチウムイオン二次電池を挙げることができ、そのリチウムイオン二次電池の中央部を縦方向に断面したものが図6である。図6に示すように、本発明の非水電解質二次電池の第1の実施例を示すリチウムイオン二次電池10は、円筒状の電池缶11と、この電池缶11内に収納される円筒状の巻回電極体12と、電池内部の異常な圧力上昇や過大な充電を防止する安全弁装置13と、電池缶11の開口部を閉じる端子板14等によって構成されている。

【0026】電池缶11は、例えば、鉄 $\text{Fe}$ 等の導電性を有する金属によって中空で有底の円筒体として形成されている。この電池缶11の底には、中央部を若干外側へ円形に膨出させることによって端子部11aが設けられている。この電池缶11の内面は、例えば、ニッケルめっきを施したり導電性塗料を塗布する等して電池缶11の導電性を高める構成とすることが好ましい。また、電池缶11の外周面は、例えば、プラスチックシートや紙等によって形成される外装ラベルで覆われたり、絶縁性塗料が塗布されて保護される。

【0027】この電池缶11内に収納される巻回電極体

12は、図1乃至図3に示すような構成を有している。即ち、巻回電極体12は、帯状に形成された正極15及び負極16と、同じく帯状に形成された2つのセパレータ17及び18とを備えている。正極15と負極16との間に一方のセパレータ17を介在させると共に、正極15の一方のセパレータ17と反対側に他方のセパレータ17が配置される。このように4層に重ね合わされた積層体を、負極16を内側にして巻回することにより、渦巻き状に巻回された巻回電極体12が構成されている。

【0028】正極15は、図4に要部を拡大して示すように、帯状に形成される正極集電体15aと、この正極集電体15aの両面に塗布される正極合剤層15b、15cとから構成されている。正極集電体15aとしては、例えば、厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔を適用することができる。この正極集電体15aの両面に、正極合剤スラリーを均一に塗布することによって正極合剤層15b、15cが形成される。この際、正極集電体15aの長手方向の一端（巻き終り側）には、一定の範囲に渡って正極合剤スラリーが塗布されないようにしてブランク部19を形成する。

【0029】正極合剤の正極活物質としては、次のようなものを用いることができる。例えば、アルカリ金属を含有する遷移金属とのカルコゲン化合物、特に、アルカリ金属と遷移金属との酸化物を用いることができる。また、化合物の結晶構造としては、層状化合物やスピネル型化合物がよく用いられる。層状化合物には、一般式として $\text{Li}_x\text{MO}_2$ で表される化合物を用いることができる。ここで、 $\text{Li}$ はリチウムであり、 $\text{O}_2$ は酸素である。更に、 $\text{Li}_x$ のうち $x$ は、 $0.5 \leq x \leq 1.10$ である。

【0030】また、 $\text{M}$ としては、遷移金属元素から選ばれる1種以上の元素であって、具体的には、鉄( $\text{Fe}$ )、コバルト( $\text{Co}$ )、ニッケル( $\text{Ni}$ )、マンガン( $\text{Mn}$ )、銅( $\text{Cu}$ )、亜鉛( $\text{Zn}$ )、スズ( $\text{Sn}$ )、クロム( $\text{Cr}$ )、バナジウム( $\text{V}$ )及びチタン( $\text{Ti}$ )等を挙げることができる。そして、これらの群のうち、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ から選ばれる1種又は2種以上を含有することが好ましい。

【0031】このような正極活物質を用いて正極合剤スラリーを作製する。この正極合剤スラリーは、例えば、粉末 $\text{LiCoO}_2$ を86重量%、導電剤としてグラファイトを10重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン4重量%を混合して正極合剤を調整し、これを $N$ -メチル-2-ピロリドンに分散させることによって作製することができる。この正極合剤スラリーを正極集電体15aの両面に、電極巻き終り部においてブランク部19が形成されるようにして均一に塗布する。その後、両面の正極合剤スラリーを乾燥させた後、ローラプレス機にかけて圧縮成形を行うことにより、帯状をなす正極15が

形成される。

【0032】負極16は、同じく帯状に形成される負極集電体16aと、この負極集電体16aの両面に塗布される負極合剤層16b、16cとから構成されている。負極集電体16aとしては、例えば、厚さ10 $\mu$ mの銅箔を適用することができる。この負極集電体16aの両面に、負極合剤スラリーを均一に塗布することによって負極合剤層16b、16cが形成される。この際、負極集電体16aの長手方向の一端（巻き終り側）には、一定の範囲に渡って負極合剤スラリーが塗布されないようにしてブランク部を形成する。

【0033】負極合剤の負極活物質としては、例えば、リチウムをドーブ（吸蔵）し且つ脱ドーブ（離脱）し得る合金若しくは化合物可能な材料又は炭素質材料から選ばれる1種以上の負極材料を用いることができる。このリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、例えば、リチウムと合金或いは化合物を形成可能な金属或いは半導体、又はこれらの合金或いは化合物を挙げることができる。

【0034】これら金属、合金或いは化合物は、例えば、化学式D s E t L i uで表されるものである。この化学式において、Dはリチウムと合金或いは化合物を形成可能な金属元素及び半導体元素のうちの少なくとも1種を表す。また、EはリチウムL i及びD以外の金属元素及び半導体元素のうちの少なくとも1種を表す。更に、S、t及びuの値は、それぞれs>0、t $\geq$ 0、u $\geq$ 0である。

【0035】中でも、リチウムと合金或いは化合物を形成可能な金属元素或いは半導体元素としては、4B族の金属元素或いは半導体元素が好ましく、特に好ましいのはケイ素或いはスズであり、最も好ましいのはケイ素である。更に、これらの合金或いは化合物も好ましく、具体的には、S i B<sub>4</sub>、S i B<sub>6</sub>、Mg<sub>2</sub> S i、Mg<sub>2</sub> S n、N i<sub>2</sub> S i、T i S i<sub>2</sub>、M o S i<sub>2</sub>、C o S i<sub>2</sub>、N i S i<sub>2</sub>、C a S i<sub>2</sub>、C r S i<sub>2</sub>、C u<sub>5</sub> S i、F e S i<sub>2</sub>、M n S i<sub>2</sub>、N b S i<sub>2</sub>、T a S i<sub>2</sub>、V S i<sub>2</sub>、W S i<sub>2</sub> 或いはZ n S i<sub>2</sub>等を挙げることができる。

【0036】また、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の他の例としては、炭素材料、金属酸化物或いは高分子材料等を挙げることができる。炭素材料としては、例えば、天然黒鉛、難黒鉛化性炭素、人造黒鉛、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭或いはカーボンブラック類等が挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークス或いは石油コークス等がある。また、有機高分子化合物焼成体とは、フェノール類やフラン類等の高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。更に、金属酸化物としては、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン或いは酸化スズ等

が挙げられる。また、高分子材料としては、ポリアセチレン或いはポリピロール等を挙げることができる。

【0037】非水電解質としては、非水溶媒や固体電解質や高分子電解質や高分子化合物に電解質を混合又は溶解させた液体状、固体状又はゲル状電解質等を用いることができる。ここで、非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、 $\gamma$ -バレロラクトン等の環状エステル化合物や、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン等のエーテル化合物や、酢酸メチル、プロピレン酸メチル等の鎖状エステル化合物や、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート、或いは、2, 4-ジフルオロアニソール、2, 6-ジフルオロアニソール、4-プロモベラトロール等を単独若しくは2種類以上の混合溶媒として使用することができる。

【0038】また、ゲル状電解質に用いられる高分子材料としては、例えば、ポリアクリロニトリル及びポリアクリロニトリルの共重合体を使用することができる。共重合モノマー（ビニル径モノマー）としては、例えば、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、イタコン酸、水素化メチルアクリレート、水素化エチルアクリレート、アクリルアミド、塩化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン等を挙げることができる。更に、アクリロニトリルブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、アクリロニトリル塩化ポリエチレンプロピレンジエンスチレン樹脂、アクリロニトリル塩化ビニル樹脂、アクリロニトリルメタアクリレート樹脂、アクリロニトリルアクリレート樹脂等を使用することができる。

【0039】更に、ゲル状電解質に用いられる高分子材料としては、ポリフッ化ビニリデン及びポリフッ化ビニリデンの共重合体を使用することができる。そして、共重合モノマーとしては、例えば、ヘキサフルオロプロピレンやテトラフルオロエチレン等を挙げることができる。尚、ゲル状電解質に用いられる高分子材料としては、これらを単独又は2種以上混合して使用することができる。

【0040】ゲル状電解質層を形成するには、非水溶媒として、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン等の環状エステル化合物や、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサン等のエーテル化合物や、酢酸メチル、プロピレン酸メチル等の鎖状エステル化合物や、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート、或いは2, 4-ジフルオロアニソール、2, 6-ジフルオロアニソール、4-プロモ

ベラトロール等を単独若しくは2種類以上の混合溶媒として使用することができる。

【0041】更に、ゲル状電解質層においては、ゲル状電解質としてポリフッ化ビニリデンを使用する場合に、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリ四フッ化エチレン等が共重合された多元系高分子からなるゲル状電解質を用いて形成されていることが好ましい。これにより、より機械的強度の高いゲル状電解質を得ることができる。

【0042】また、電解質塩としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CnF}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等のリチウム塩を単独若しくは2種類以上混合して使用することができる。尚、電解質塩の添加量は、良好なイオン伝導度を得られるようにゲル状電解質中の非水電解液におけるモル濃度が0.8~2.0モル/リットルとなるように調整することが好ましい。

【0043】このような負極活物質を用いて負極合剤スラリーを作製する。この負極合剤スラリーは、例えば、黒鉛材料粉末を90重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量%の割合で混合して負極合剤を調整し、これをN-メチルー2-ピロリドンに分散させることによって作製することができる。この負極合剤スラリーを負極集電体16aの両面に、電極巻き終り部においてブランク部が形成されるようにして均一に塗布する。その後、両面の負極合剤スラリーを乾燥させた後、ロープレス機にかけて圧縮成形を行うことにより、帯状をなす負極16が形成される。

【0044】また、セパレータ17、18としては、例えば、微多孔性のポリプロピレンフィルムを用いることができる。このセパレータ17、18の厚さは25 $\mu\text{m}$ 程度であり、これらを正極15と負極16との間に介在させる。そして、負極16、セパレータ17、正極15及びセパレータ18の順に積層し、これを一端から他端まで巻回させる。そして、粘着テープ20を使用して巻き終り部を固定する。これにより、渦巻き状に巻回してなる巻回電極体12が作製される。

【0045】このような巻回電極体12の巻回時において、一方のセパレータ18の巻回方向の両端部をそれぞれ折り曲げ、その折り曲げ部18aを、図1~図4に示すように、正極15のブランク部19から合剤塗布端部にかけて重ね合わせる。即ち、セパレータ18の折り曲げ部18aの先端を、正極15の合剤層15b、15cに形成される上述した突条部6aに重ね合わせる。

【0046】これにより、正極15の一方の正極合剤層15bにおいては、巻回方向の終端において突条部6aに2枚重ねとされた2枚のセパレータ17、18があてがわれる。そして、正極15の他方の正極合剤層15cにおいては、巻回方向の始端において突条部に2枚重ねとされた2枚のセパレータ17、18があてがわれる。このように、突条部6aに対して2枚のセパレータ1

7、18をあてがうことにより、突条部6aがセパレータ17、18を突き抜け難くして、隣り合う端子間のショートを効果的に防止し又は抑制することができる。

【0047】尚、負極16についても、原則として、正極15と同様のことが当てはまる。そのため、負極16の合剤層16b、16cにおける突条部6a、6bに対しても正極15における場合と同様に、各突条部6a、6bに対してセパレータ17、18を二枚重ねとしてあてがうことが好ましい。しかしながら、正極合剤の材料と負極合剤の材料が異なり、一般に、負極合剤層16b、16cの硬度は正極合剤層15b、15cの硬度よりも低くなっている。その結果、負極合剤層16b、16cの突条部6a、6bがセパレータ17、18を突き破る確率は、正極合剤層15b、15cの場合に比べて低くなっている。従って、負極16の突条部によるセパレータ17、18の破損、貫通等の不具合の発生率は低いものであるが、本願発明を負極16に対して適用することは勿論である。

【0048】このような構成を有する巻回電極体12には、正極集電体15aに接続された多数の正極リード22と、負極集電体16aに接続された多数の負極リード23とが設けられている。すべての正極リード22は、巻回電極体12の軸方向の一端である上面側に導出され、また、すべての負極リード23は、軸方向の他端である下面側に導出されている。更に、巻回電極体12の中央部の穴には、パイプ状に形成されたセンタピン24が挿入されている。そして、巻回電極体12の上面には上絶縁体25が配置され、下面には下絶縁体26が配置されている。

【0049】これら上下の絶縁体25、26は、その外径が巻回電極体12の外径よりも若干小径とされており、それぞれの中央部には表裏面を貫通するセンタ穴25a、26aが設けられている。そして、上絶縁体25にはすべての正極リード22が貫通されていて、下絶縁体26にはすべての負極リード23が貫通されている。このような巻回電極体12が上下の絶縁体25、26と共に電池缶11の内部に収納されている。そして、下絶縁体26の下方に突出された多数の負極リード23が、一まとめにされて端子部11aの内面に溶接等の固着手段により固定されて電氣的に接続されている。

【0050】この電池缶11内において、下絶縁体26の下方領域は、下絶縁体26のセンタ穴26a、センタピン24の中央穴24a及び上絶縁体25のセンタ穴25aを介して上絶縁体25の上方領域と連通されている。上絶縁体25の上方領域である電池缶11の開口部には、安全弁装置13と端子板14とが互いに重ね合わされて装着されている。

【0051】安全弁装置13及び端子板14は共に円板状に形成されており、その外周縁がリング状をなすガスケット27によって保持され、これらによって電池缶1



1の開口部が閉じられている。そして、ガスケット27を介して電池缶11の開口部近傍をカシメ、或いはレーザ溶接を施すことにより、電池缶11の開口部が液密に封口されている。

【0052】安全弁装置13は、電池内部でガスが異常発生した時に電池内部のガスを外部へ逃がす機能を有する開裂弁28と、過大な充電時に電流を遮断する機能を有する遮断弁29とから構成されている。開裂弁28は、所定以上の圧力が加えられたときに破断される開裂部を有し、この開裂部が所定以上の圧力で破断されることにより、電池内部のガスを外部へ逃がすようにしている。また、遮断弁29は、過大な電流が流れたときに、その電流回路を遮断して電流が流れないようにするもので、例えば、PTC素子等を適用することができる。

【0053】この安全弁装置13の遮断弁29に対して、上絶縁体25の上方に導出された多数の正極リード22が一まとめにされて溶接等の固着手段により固定されて電氣的に接続されている。遮断弁29の半径方向内側は、円形とされて下方へ膨出されている。これに対応するよう端子板14の半径方向内側は、同じ円形ではあるが、遮断弁29とは反対の上方へ膨出されている。この端子板14には、電池内部の異常なガスを外部へ逃がすためのガス抜き穴14aが設けられている。

【0054】このような構成を有するリチウムイオン二次電池10は、例えば、次のようにして簡単に製造することができる。まず、上述したようにして作製した正極15及び負極16を、セパレータ17、18を介して、負極16、セパレータ17、正極15及びセパレータ18の順に積層した後、これを所定回数巻回し、巻き終り部を粘着テープ20で固定する。これにより、渦巻き状に巻回してなる巻回電極体12が構成される。

【0055】この巻回電極体12の中央の穴にセンタピン24を挿入すると共にその上下に絶縁体25、26を配置して、これを電池缶11の穴内に収納する。次に、多数の負極リード23を電池缶11の端子部11aの内面に溶接する。また、正極リード22を安全弁装置13に溶接する。次に、電解液を電池缶11内に注入する。\*

\*この電解液は、例えば、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを5:5なる容量比で混合した有機溶媒中に、電解質塩LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの濃度で溶解することによって調製することができる。

【0056】その後、アスファルトで表面を塗布した封口用のガスケット27に安全弁装置13及び端子板14を装着し、これらで電池缶11の開口部を閉鎖する。次に、電池缶11の開口部をカシメることにより、ガスケット27を介して安全弁装置13と端子板14を固定する。これにより、外径が円筒形をなすリチウムイオン二次電池10を製造することができる。

【0057】このようなリチウムイオン二次電池10において、例えば、充電サイクルが進み過ぎて過充電の状態になると、リチウム金属が負極16の表面に析出し、負極16が厚くなるため、巻回電極体12の外径が大きくなる。すると、巻回電極体12の外周面が電池缶11の内面に当たることにより、正極15及び負極16の各突条部、特に、正極15の突条部6a、6bが隣り合うセパレータ17、18に圧接される。

【0058】しかしながら、正極15の突条部6a、6b（負極の突条部でも同様）には2枚重ねとされた2枚のセパレータ17、18が当接されているため、突条部6a、6bによってセパレータ17、18が破損されるのを防止し又は効果的に抑制することができる。その結果、セパレータの破損による隣り合う電極間の導通を防ぐことができ、電池の内部ショートを防ぎ又は効果的に抑制することができる。

【0059】次に、本発明と従来例との試験例について説明する。この試験では、上述したような本発明の構成を有するリチウムイオン二次電池10と、従来の一般的な構成を有するリチウムイオン二次電池とを、それぞれ100本試作した。そして、これらの二次電池を、それぞれ電圧4.2V（ボルト）に充電し、1ヶ月後に電圧が4.15V以下に低下したものを、内部ショート品としてカウントした。その結果を、表1に示す。

【0060】

【表1】

	ショート数
従来構造品（巻終り部で折り返されたセパレータ無し）	12本
本願発明品（巻終り部で折り返されたセパレータ有り）	3本

【0061】この試験結果から明らかなように、従来構造品では12本の内部ショートが発生したが、本願発明品では3本の内部ショートに軽減されていた。従って、本発明によれば、ショート品の発生数を従来構造品に比べて1/4に低減することができた。

【0062】図5は、セパレータ18の折り曲げ部の他の実施例を示すものである。上述した実施例では、セパレータ18で正極15を包むように内側に折り曲げて内

向きの折り曲げ部18aを形成した例について説明したが、この実施例では、正極15の反対側にセパレータ18を折り曲げ、正極15を包まないように外向きの折り曲げ部18bを形成したものである。このような構造とすることによっても、上述した実施例と同様の効果を得ることができる。

【0063】図7は、本発明の非水電解質二次電池の第2の実施例に係る巻回電極体を示すもので、図8は図7



の巻回電極体を巻回方向に断面してを示す説明図である。図7に示すように、巻回電極体32は、その構成は上述した円筒状をなす巻回電極体12と同様であり、巻回電極体32が巻回電極体12と異なるところは、巻回された電極体を側方から押し潰して扁平状に巻回されるように構成した点である。

【0064】即ち、巻回電極体32は、巻回電極体12と同様に、帯状に形成された正極15及び負極16と、同じく帯状に形成された2つのセパレータ17及び18とを備えている。そして、正極15と負極16との間に一方のセパレータ17を介在させると共に、他方のセパレータ18を正極15に重ね合わせて4層に積層させる。この4層に重ね合わされた積層体を、負極16を内側にして巻回して渦巻き状に形成した後、側方から押圧して扁平させる。これにより、断面形状が長円形をなす扁平状に巻回された巻回電極体32が構成されている。

【0065】このような構成を有する巻回電極体32は、例えば、アルミラミネートフィルムを袋状に形成した外装材に収納して、ポリマー二次電池として使用することができる。ここで、ポリマー二次電池とは、正極、負極及び電解質の3要素のうち、少なくとも1つにポリマー（高分子物質）を使用するもので、一般的には、ポリマーは電解質或いは正極に使用される。このような扁平状の巻回電極体32によっても、上述した実施例の巻回電極体12及びその二次電池と同様の効果を得ることができる。

【0066】尚、巻回電極体32は、上述した外装材のほか、例えば、角形（長方形、正方形など）の電池缶や、楕円形、長円形の電池缶、その他の形状の缶体に収納して使用することもできる。

【0067】以上説明したが、本発明は上記実施の例に限定されるものではなく、例えば、上記実施例においては電池缶が円筒形をなす円筒形二次電池について説明したが、電池缶が直方体を角形二次電池に適用できることは勿論である。このように、本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で種々変更できるものである。

【0068】

【発明の効果】以上説明したように、本出願の請求項1記載の非水電解質二次電池によれば、電極の合剤層の端部をセパレータの二枚重ねとされた部分で覆う構成としたため、合剤層の端部に形成される突条部がセパレータを突き抜け難くすることができる。その結果、電池缶内の温度上昇等によって内部圧力が高くなったときにも、突条部がセパレータを突き破って反対側に突出するのを防止することができ、突条部が隣り合う電極の合剤層に接触して正極と負極が導通されて内部ショートが発生するのを防止することができるという効果を得ることができる。

【0069】本出願の請求項2記載の非水電解質二次電池によれば、セパレータの端部を電極のある側に折り返

し、その折り返し部と隣り合うセパレータとの重合部を合剤層の端部にあてがう構成としたため、2枚のセパレータの端部で活物質の突条部を覆い、その突条部がセパレータを突き破るのを防止し、正極と負極が導通されて内部ショートが発生するのを防止することができる。

【0070】本出願の請求項3記載の非水電解質二次電池によれば、セパレータの端部を電極のある側と反対側に折り返し、その折り返し部の重合部を合剤層の端部にあてがう構成としたため、1枚のセパレータの端部を2倍の厚さにして合剤層の突条部を覆い、その突条部がセパレータを突き破るのを防止し、正極と負極が導通されて内部ショートが発生するのを防止することができる。

【0071】本出願の請求項4記載の非水電解質二次電池によれば、セパレータの外周側の端部を折り返し、その折り返し部の重合部を合剤層の外周側の端部に形成された突条部にあてがう構成としたため、突条部によって最も影響を受け易い巻回電極体の外周部における内部ショートの発生を防止又は抑制することができる。

【0072】本出願の請求項5記載の非水電解質二次電池によれば、電極の外周端又は内周端における合剤層の設けられていない部分を360度未満とする構成としたため、合剤層の減少量を抑制し、電力量の減少量を最小限に止めることができる。

【0073】本出願の請求項6記載の非水電解質二次電池によれば、正極に $\text{LiMO}_2$ を用いると共に負極にリチウムをドーブし且つ脱ドーブし得る合金、化合物可能な材料又は炭素質材料から選ばれる1種以上の材料を用いる構成としたため、リチウムイオンのサイクル特性を向上させ、エネルギー効率を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解質二次電池の第1の実施例に係る巻回電極体の一実施例を示す斜視図である。

【図2】本発明の非水電解質二次電池の第1の実施例に係る巻回電極体の一実施例の外周側の要部を示す説明図である。

【図3】本発明の非水電解質二次電池の第1の実施例に係る巻回電極体の一実施例を横方向に断面した説明図である。

【図4】本発明の非水電解質二次電池の第1の実施例に係る巻回電極体の外周側端部の一例を示す説明図である。

【図5】本発明の非水電解質二次電池の第1の実施例に係る巻回電極体の外周側端部の他の例を示す説明図である。

【図6】本発明の非水電解質二次電池の第1の実施例を示す縦断面図である。

【図7】本発明の非水電解質二次電池の第2の実施例に係る巻回電極体の一実施例を示す斜視図である。

【図8】本発明の非水電解質二次電池の第2の実施例に係る巻回電極体の一実施例を横方向に断面した説明図で

ある。

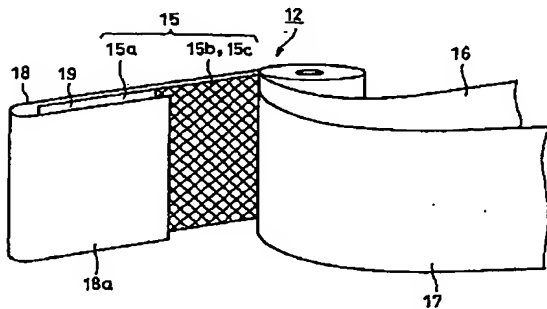
【図 9】非水電解質二次電池の巻回電極体に係る電極の製造工程を説明するための正極原板を示す説明図である。

【図 10】非水電解質二次電池の巻回電極体に係る電極の製造工程を説明するための正極を示す説明図である。

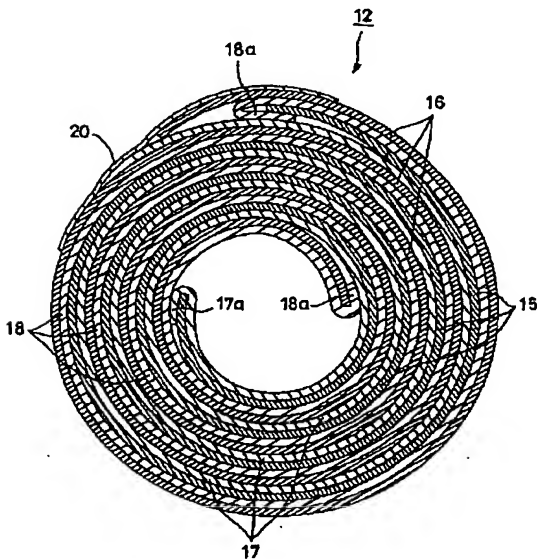
【図 11】従来の非水電解質二次電池に係る巻回電極体を示す斜視図である。

【図 12】従来の非水電解質二次電池に係る巻回電極体の外周側の要部を示す説明図である。

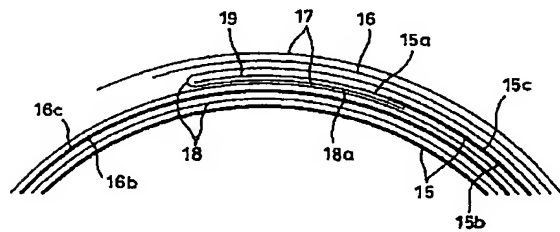
【図 1】



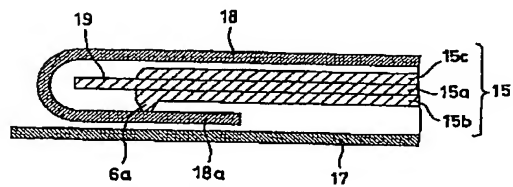
【図 3】



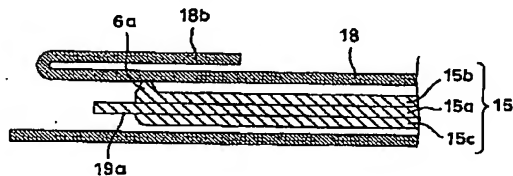
【図 2】



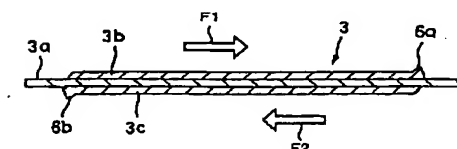
【図 4】



【図 5】



【図 10】

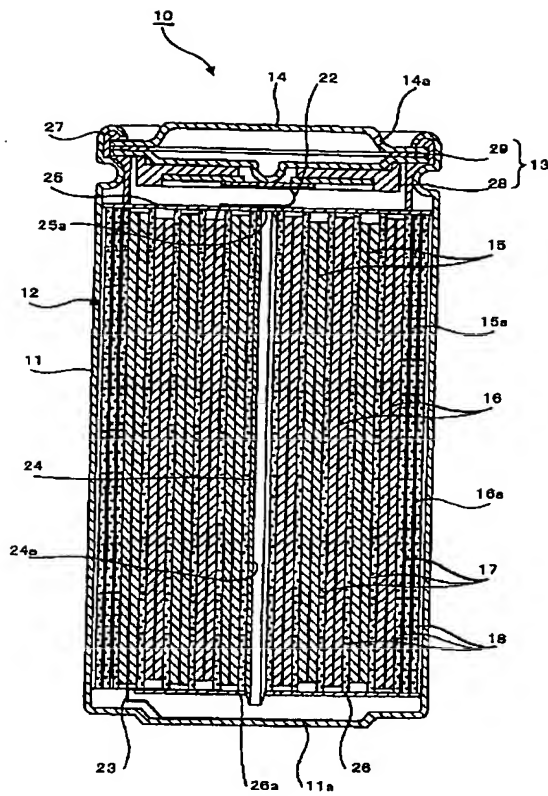


【図 13】従来の非水電解質二次電池に係る巻回電極体の外周側端部を示す説明図である。

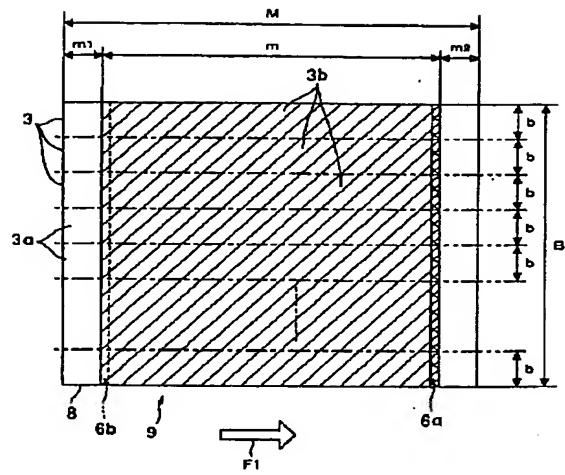
【符号の説明】

6 a, 6 b 突条部、 10 リチウムイオン二次電池 (非水電解質二次電池)、 11 電池缶、 12, 3 2 巻回電極体、 13 安全弁装置、 14 端子板、 15 正極、 15 a 正極集電体、 15 b, 15 c 正極合剤層、 16 負極、 16 a 負極集電体、 16 b, 16 c 負極合剤層、 17, 18 セパレータ、 18 a 折り曲げ部

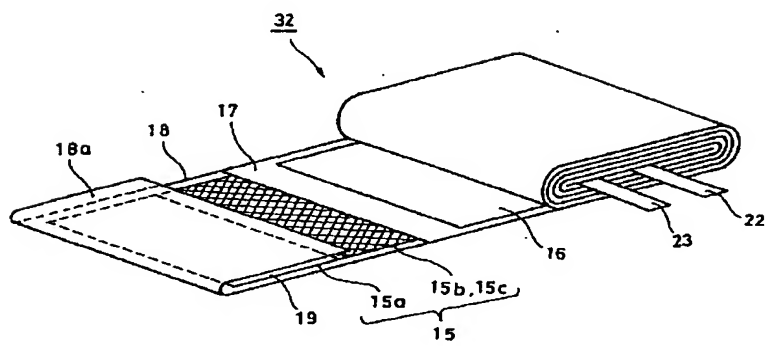
【図 6】



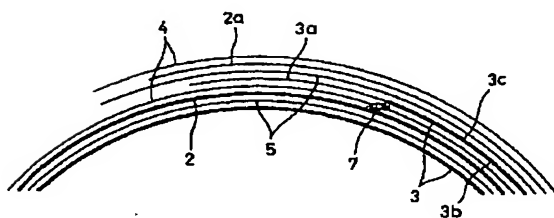
【図 9】



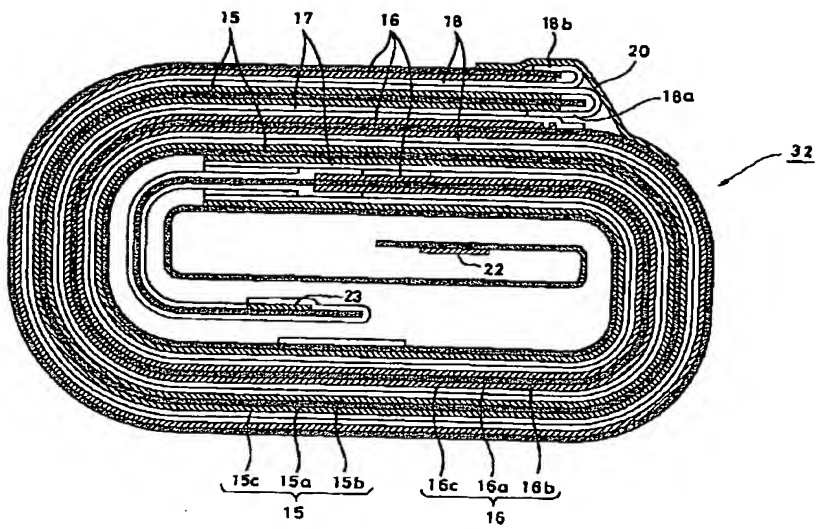
【図 7】



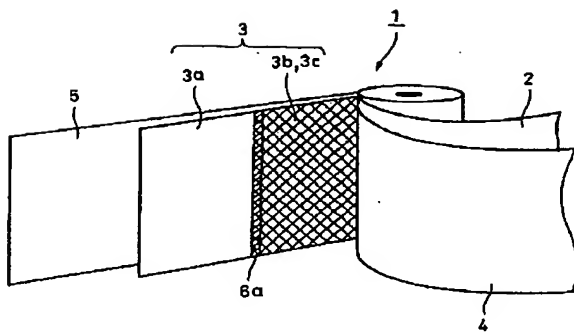
【図 12】



【図 8】



【図 11】



【図 13】

